

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.08.006

双拉变形对热浸镀铝硅镀层板腐蚀性能的影响

张 静^{1*}, 张 茜¹, 刘淑影¹, 戚振南², 王浩宇¹, 王玉慧³, 孟凡月¹, 邝 霜¹

(1. 唐山钢铁集团有限责任公司技术中心, 河北 唐山 063000; 2. 河钢集团钢研总院, 河北 石家庄 052160; 3. 唐山钢铁集团有限责任公司质量管理部, 河北 唐山 063000)

摘要: 为了研究热浸镀铝硅镀层材料在应用过程中受到塑性变形作用后腐蚀性能的变化, 通过胀型实验对热浸镀铝硅镀层材料进行了双拉变形处理, 通过扫描电镜对不同应变下镀层的微观组织形貌进行了观察, 使用交流阻抗、极化曲线和中性盐雾的方法对不同应变镀层的腐蚀性能进行了测试。微观形貌观察发现, 受到双拉变形作用, 镀层表面以及内部合金层都出现了裂纹, 随着应变量的增加, 裂纹逐渐由细小状态聚集形成粗大的裂纹; 电化学测试结果表明, 双拉变形导致镀层的阻抗值下降, 腐蚀电流密度升高; 中性盐雾测试结果显示, 随着变形量的增加, 镀层出现红锈的时间缩短。

关键词: 双拉变形; 热浸镀铝硅镀层; 形貌; 交流阻抗; 极化曲线; 中性盐雾

中图分类号: TG172

文献标识码: A

The Effect of Biaxial Stretching on Corrosion Performance of Hot-Dipped Al-Si Coated Material

ZHANG Jing^{1*}, ZHANG Xi¹, LIU Shuying¹, QI Zhennan², WANG Haoyu¹,
WANG Yuhui³, MENG Fanyue¹, KUANG Shuang¹(1. Technical Center of Tangshan Iron and Steel Group Co. Ltd., Tangshan 063000, China;
2. Steel Research Institute, HBIS Group, Shijiazhuang 052160, China; 3. Quality Management Department of Tangshan Iron and Steel Group Co. Ltd., Tangshan 063000, China)

Abstract: In order to investigate the deformation effects on corrosion performance of hot-dipped Al-Si coating during the application, the material was subjected to biaxial stretching through the bulging experiment. Scanning electron microscope (SEM) was used to observe the morphology of the coating under different strains, and the coating corrosion performance under different strains was tested by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization and neutral salt spray test (NSST). The SEM results showed that cracks appear in the alloy layer of the coating, with the increase of the amount of strain, the cracks gradually aggregated from small to coarse. The electrochemical test results showed that biaxial stretching leads to a decrease in the resistance value and an increase in the corrosion current density. The NSST results showed that with the increase of deformation, the time for red rust to appear on the coating is shortened.

Keywords: biaxial stretching; hot-dipped Al-Si coating; morphology; alternating impedance; polarization curve; neutral salt spray test

收稿日期: 2022-02-15

修回日期: 2022-03-17

作者简介: 张静(1986—), 女, 博士研究生, 主要从事汽车板家电板涂装和腐蚀相关工作, email: zhangjing11221021@163.com

由于钢材相对较低的成本和广泛的机械性能,目前在社会发展中仍占有不可替代的作用。钢材应用的最大挑战之一是其对腐蚀的敏感性,而在众多的防腐方法中,金属涂镀技术应用最为广泛。热浸镀铝硅是继热浸镀锌之后发展起来的一种高效涂镀技术,由于热浸镀铝硅镀层具有良好的耐腐蚀性、耐高温氧化性而被广泛应用于汽车和家电等领域^[1-6]。目前冲压成型对热浸镀锌钢板耐蚀性影响的报道很多^[7-10],而对于热浸镀铝硅镀层的报道主要集中在机组及其生产工艺^[11]、镀层的微观组织结构^[12-13]、表面缺陷^[14]、质量影响因素^[15-18]等方面,冲压成型对铝硅镀层微观形貌和腐蚀性能变化的报道非常少。

在冲压成型过程中,由于变形程度不同而产生的内应力会导致镀层产生裂纹,另外变形产生的机械应力会导致镀层减薄甚至是剥落,冲压过程中镀层的这些变化都会削弱镀层对基体的防腐能力。变形后镀层防腐能力的减少程度取决于镀层缺陷的尺寸、大小和与基板结合力等情况。本文采用胀型试验制备了双拉应变下不同应变量的热浸镀铝硅镀层板,利用SEM对镀层变形前后以及不同应变下镀层的微观组织形貌进行了观察,利用交流阻抗和动电位极化法测量了不同变形量的铝硅镀层在5% NaCl溶液中的腐蚀行为,获得了双拉变形下不同应变对铝硅镀层钢板耐蚀性的影响规律。

1 试验

1.1 试验材料

试验所用材料为DX53D+AS的热浸镀铝硅镀层钢板,化学成分如表1所示,镀层表面有一层钝化膜。钢板厚度1.0 mm,镀层名义成分Al-10% Si,镀层双面重量为120 g/m²。

表1 DX53D+AS钢的化学成分(质量分数,%)

Tab. 1 Chemical composition of DX53D+AS steel (wt%)

元素	C	Si	Mn	P	S
含量/(wt%)	0.0068	0.0060	0.1400	0.0084	0.0064

1.2 试验方法

1.2.1 胀型试验

使用通用板材成型试验机进行胀型试验,基于设备现有特点,自制了平头模具可获取平面成型试样,以便后续腐蚀试验的开展。共制备了3个不同胀高的试样,胀高值分别为12 mm、15 mm和20 mm

(极限胀高值)。不同胀高值对应的应变值如下图1所示。

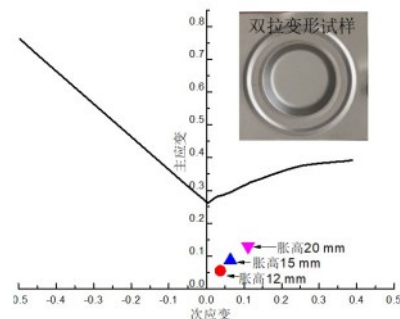


图1 不同胀高值对应的应变值

Fig.1 The corresponding strain under different expansion values

1.2.2 镀层形貌观察

使用蔡司SIGMA-HD型扫描电子显微镜对镀层的截面和平面微观形貌进行观察,其中截面试样使用浓度为4%的硝酸酒精进行腐蚀。

1.2.3 电化学测试

采用交流阻抗和动电位极化法评价镀层变形后的耐腐蚀性能。采用三电极体系,利用AUTOLAB PGSTAT302电位仪(瑞士万通中国有限公司)与计算机组成的电化学测试系统测定镀层在5% NaCl溶液中的极化曲线,试验温度为常温,扫描速度为1 mV/s,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂金电极,待检测试样作为工作电极,试样尺寸为75 mm×75 mm。

1.2.4 中性盐雾测试

根据ISO 9227《Corrosion Tests in Artificial Atmospheres-Salt Spray Tests》标准进行中性盐雾试验,试验时间为1000 h,其中溶液的氯化钠浓度为50 g/L±5 g/L,pH值为6.5~7.2,测试温度为35℃。试样的边部用胶带进行封边处理,每个变形量下的试样均有3块平行样。表面平面变形区作为出红锈的评价区域(侧壁区域不评价),当其中一件试样表面出现红锈时,则记录该时间为该变形量下产品的出锈时间。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌观察

图2所示为双拉变形不同变形量下镀层截面的

显微组织 SEM 图谱。由图 2(a)可见,铝硅镀层由两层构成,外层为连续的 Al-Si 层,内层是以 Fe-Al 金属间化合物为主的合金层^[12],镀层结构完整,无明显的裂纹。在双拉应变作用下,镀层的合金层产生裂纹,如图 2(b)所示,这是由于合金层的 Fe-Al 相塑性差,缺乏与基体一起变形的能力,在塑性变形作用下裂纹在此处产生。随着胀高高度的增加,裂纹数量先增多后减少,如图 2(b)、(c)、(d)所示,当胀

高高度达到 20 mm 时,裂纹数量显著下降,但裂纹宽度明显增加。产生这种现象的原因可能是当胀高值小即应变低时,镀层合金层首先产生细小的裂纹,随着应变值的增加,裂纹聚集在一起,导致产生粗大的裂纹。由图 2(d)还可以看出,在此胀高高度下,Al-Si 层部分区域已产生了裂纹,这些裂纹将作为腐蚀介质与基体接触的通路加速基体的腐蚀。

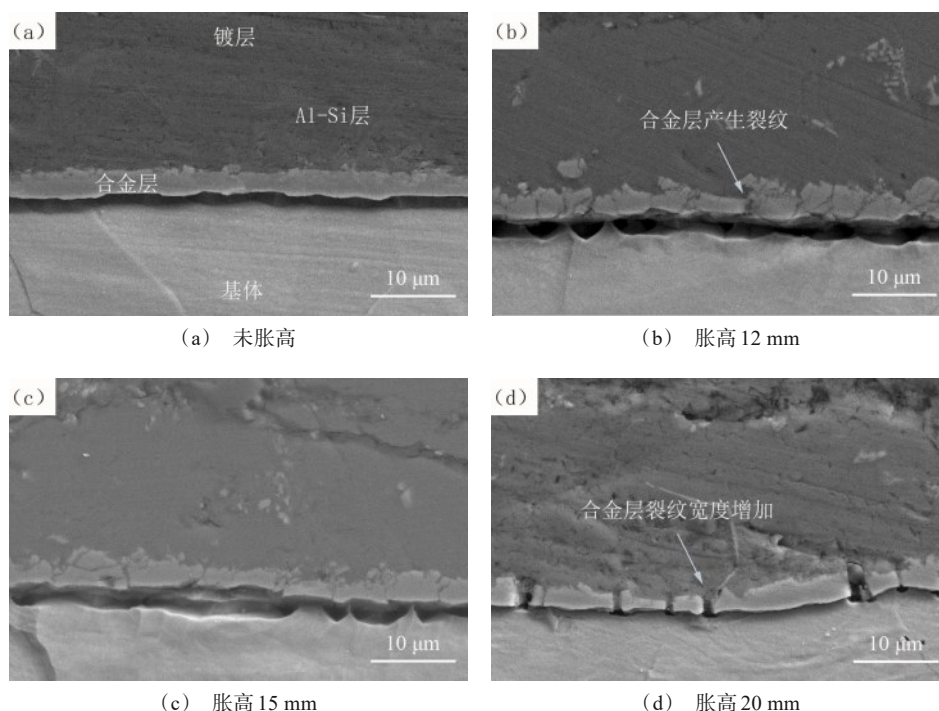


图 2 不同变形量下镀层截面的 SEM 微观形貌

Fig.2 SEM morphology of the cross-section of the coating under different strain

图 3 所示为不同变形量下镀层表面的 SEM 形貌。未变形试样的镀层表面完整,无明显的裂纹和剥落,如图 3(a)所示。变形导致镀层表面产生了裂纹和剥落,并且随变形量的增加,镀层表面裂纹宽度

和深度增加,剥落程度加剧,如图 3(b)、(c)、(d)所示。由塑性变形导致镀层表面裂纹的产生和剥落,都将“有利于”腐蚀介质与基体接触,从而削弱镀层对基体的保护能力。

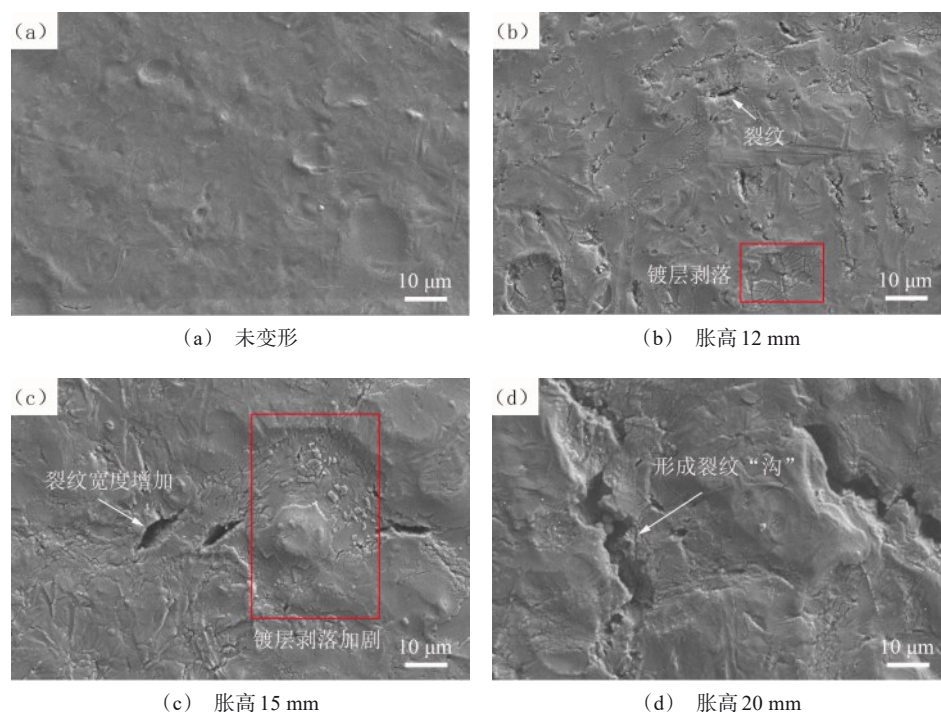


图3 不同变形量下镀层表面的SEM微观形貌

Fig.3 SEM morphology of the coating surface under different deformations

2.2 变形对镀层耐蚀性的影响

经过胀高变形后的试样在浓度为5%的NaCl溶液中进行阻抗和极化曲线测试。极化曲线测试结果如图4所示。由图4可见,变形后镀层的平衡电位较未变形的偏低,说明在热力学上,变形对镀层耐腐蚀性有一定的影响。

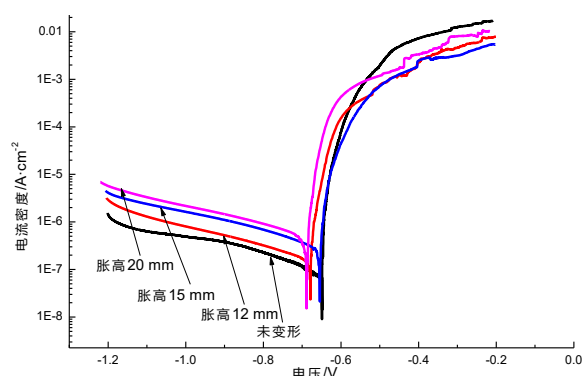


图4 不同变形量下镀层在5% NaCl溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of coatings in 5% NaCl solution under different deformations

由于强极化区塔菲尔斜率不会随着试样变形程度的变化而系统变化,即强极化区塔菲尔斜率不能将变形程度与镀层的溶解动力学相关联,因此用弱

极化区曲线分析变形量与镀层耐蚀性之间的关系会更加准确^[19]。利用电化学工作站EC-lab软件的数据拟合功能,对弱极化区间的极化曲线进行拟合,其电化学参数如表2所示。

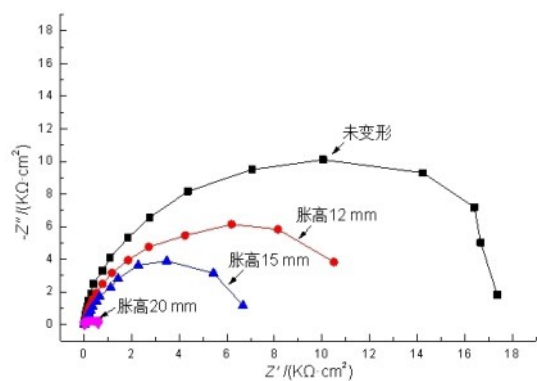
表2 不同变形量镀层的电化学参数

Tab. 2 Electrochemical parameters of coatings with different deformations

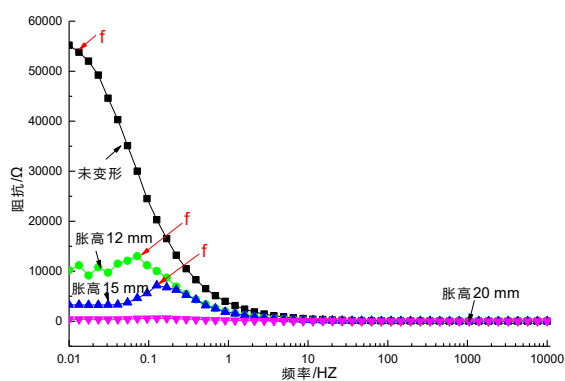
胀高值/mm	未变形	12	15	20
腐蚀电位/mV	-649	-679	-655	-692
腐蚀电流/($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0.092	0.186	0.321	0.539

由表2可见,变形后镀层的腐蚀电位有轻微下降,说明在热力学上,变形导致镀层腐蚀的倾向变大。不同胀高高度下镀层的腐蚀电流密度分别为 $0.092 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.186 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.321 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $0.539 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,可见,随着胀高高度的增加,镀层的耐蚀性逐渐降低。导致产生这种现象的原因是由于变形导致镀层表面和截面都产生了开裂,并且开裂程度随变形量的增加而变大。镀层开裂后腐蚀介质的通路增加,腐蚀产物产生的速度和量都增加,导致镀层耐蚀性下降。

不同变形量的镀层在 5% NaCl 溶液中的阻抗谱图如图 5 所示。由图 5(a)变形程度与镀层阻抗值的关系可以看出,变形对镀层阻抗值的影响很大,阻抗值随变形程度的增加而降低。



(a) Nyquist 图谱

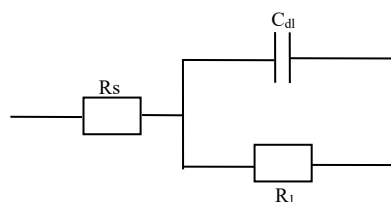


(b) Bode 图谱

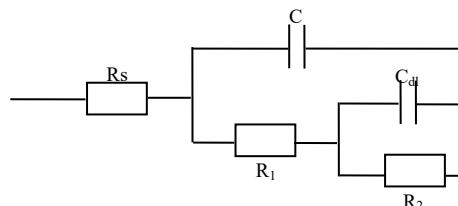
图 5 不同变形量镀层在 5 % NaCl 溶液中的阻抗谱图

Fig.5 EIS of coatings in 5 % NaCl solution under different deformations

由变形前/后镀层的微观形貌变化以及阻抗谱图的特点,可以得出双拉变形前/后镀层的腐蚀等效电路图,如图 6 所示。未变形的镀层具有很高的完整性,电解液仅与镀层表面接触,在镀层表面形成双电层,当镀层发生变形产生裂纹之后,电解液不仅与镀层接触,还可通过裂纹与基体接触,在基体界面处产生双电层。通过 Zsimpwin 软件拟合获得双拉变形前/后镀层的阻抗值,结果如图 7 所示,未变形镀层的阻抗为 18860 Ω,变形后镀层阻抗值显著下降,当胀高 20 mm 时,镀层阻抗值仅为 517 Ω。



(a) 未变形等效电路图



(b) 变形后等效电路图

图 6 未变形(a)与变形后(b)镀层在 5 wt.% NaCl 溶液中的等效电路图

Fig.6 Equivalent circuits of undeformed (a) and deformed (b) coatings in 5 wt.% NaCl solution

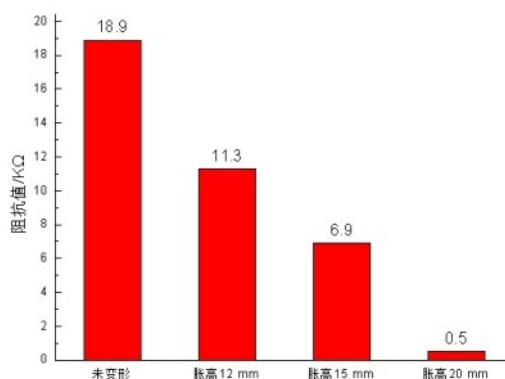


图 7 不同变形量铝硅镀层钢板的阻抗值

Fig.7 Impedance values of AS-coated steel sheets with different deformations

刘宏伟等^[20]人指出,可以采用特征频率的方法评价缺陷对材料耐蚀性的影响。所谓特征频率是指 Bode 图中频率与阻抗曲线上高频容抗区域到低频电阻区域变化的第一个拐点所对应的频率 f , 如图 5 (b) 所示。特征频率的增加表明,腐蚀介质通过镀层的缺陷逐渐到达了基体与镀层之间的界面,建立起了微观腐蚀电池,腐蚀产物逐渐破坏了镀层的防护性。通过对比可以看出,未变形镀层的特征频率最小,变形后镀层的特征频率随着变形量的增加而逐渐升高,这说明镀层的防护性随变形量的增加而减

低,这与之前极化曲线测试镀层耐蚀性的结果一致。通过图5(b)还可以看出,当胀高到20 mm时,特征频率消失,这其实是由于在该变形程度下,特征频率进入到了更高的频率域,超出了本次测量的范围。超高值的特征频率说明镀层电容性质损失严重,镀层缺陷多,质量差。因此通过特征频率的对比可以得出,随着胀高高度的增加,镀层的缺陷增加,与之前的SEM观察结果一致。

图8所示为不同变形量下试样中性盐雾的测试

结果(每个变形量下的3个平行试样仅展示1块)。由图8可以看出,首先出现红锈的试样为胀高20 mm的变形试样,变形量越大,出锈时间越短。这是由于变形导致镀层产生了裂纹,如前2.1小节所示,裂纹的宽度和密度越大,在盐雾环境下,腐蚀介质能更快速地与基体接触,导致基体腐蚀出现红锈所致。中性盐雾结果进一步印证了变形将导致镀层的耐蚀性下降。

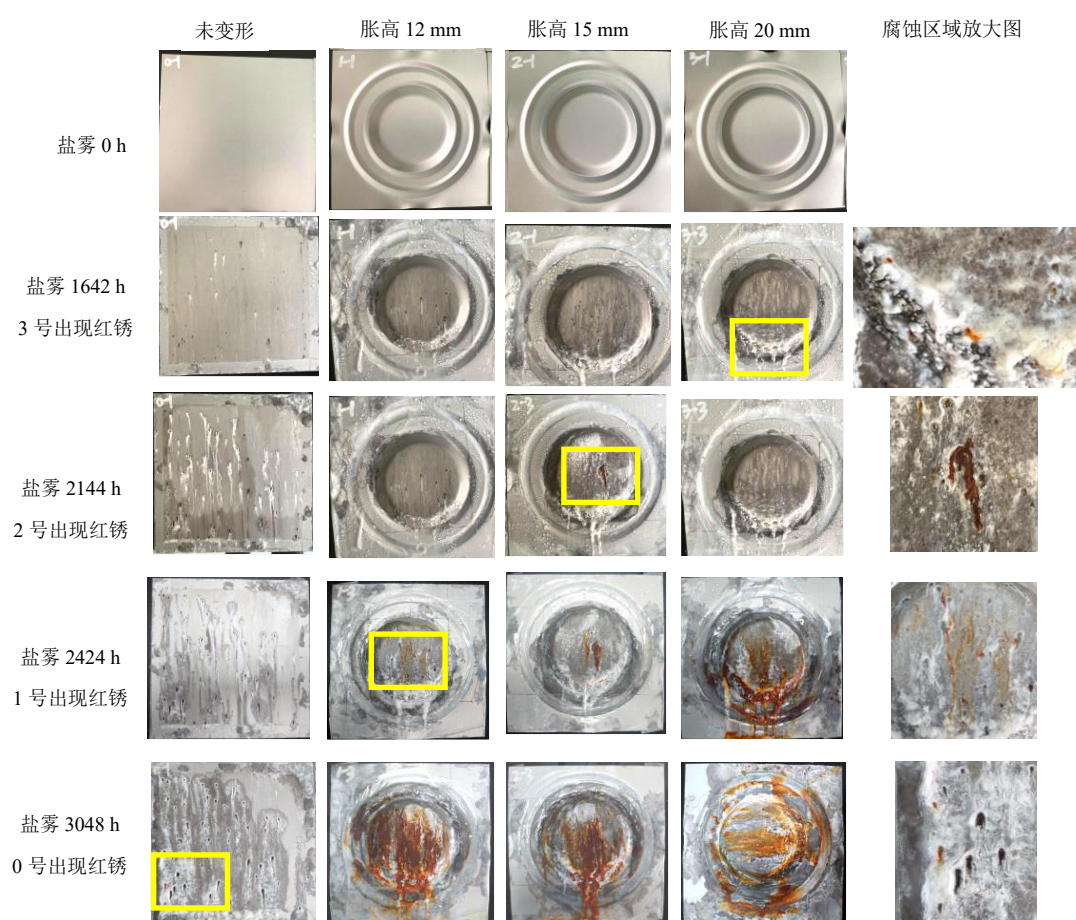


图8 不同变形量铝硅镀层钢板的中性盐雾测试结果

Fig.8 NSST results of Al-Si coated steel sheets with different deformations

3 结论

1) 双拉变形导致镀层外层 Al-Si 层以及内层 Fe-Al 合金层均产生裂纹,裂纹深度和宽度均随变形量的增加而增大。裂纹贯穿内部合金层,但未发现贯穿外层 Al-Si 层的现象;

2) 随着变形量的增大,细小的裂纹聚集在一起形成大的裂纹,导致裂纹密度随着变形量的增加先升高后降低,裂纹宽度逐渐增加。

3) 随着变形量的增加,镀层电流密度逐渐升高,阻抗值逐渐降低,特征频率逐渐升高,中性盐雾测试出红锈时间变短,说明镀层耐蚀性随变形量的增加

而降低。

参考文献

- [1] 李安敏, 郑良杰, 胡武, 等. 钢材热浸镀铝的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(5): 100-103.
- [2] 刘浩, 谭宁, 金鑫焱. 变形量对铝硅镀层热冲压用钢组织和性能的影响[J]. 2019, 44(9): 147-151.
- [3] Liang H C, Wang C J. The hot corrosion resistance of hot-dip aluminized low carbon steel with nickel interlayer under static load[J]. Surface & Coatings Technology, 2018(350): 496-501.
- [4] Changkyu K, Seongkoo C, Wonseog Y, et al. Corrosion behavior of Al-Si-Mg coated hot-press-forming steel[J]. Corrosion Science, 2021(183): 1-10.
- [5] 弓俊杰, 李文田, 周研, 等. 硅镀层板发展现状及建议[J]. 河北冶金, 2020(9): 1-10.
- [6] 姚小娟, 张宇, 赵润鸣. 轻型汽车排气系统用热浸镀铝钢板[J]. 特殊钢, 2002(3): 63-65.
- [7] 张凯, 陈光南, 张坤. 塑性变形对热镀锌板耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2008, 41(7): 69-77.
- [8] 杨培燕, 李黎, 顾宝珊, 等. 加工变形对热镀锌基合金镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(5): 9-13.
- [9] 郭大伟, 袁训华, 顾宝珊, 等. 杯突变形对热镀锌合金化镀层耐腐蚀性的影响[J]. 金属热处理, 2012, 37(12): 74-78.
- [10] 李黎, 顾宝珊, 杨培燕. 杯突变形对锌合金镀层耐腐蚀性能的影响[J]. 物理测试, 2011, 29(1): 5-9.
- [11] 刘灿楼, 李远鹏, 俞钢强, 等. 钢板连续热镀铝硅机组及其生产工艺[J]. 轧钢, 2016, 33(6): 50-54.
- [12] 崔桂彬, 鞠新华, 尹立新, 等. 热浸镀铝硅镀层微观组织结构表征[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 375-380.
- [13] Gul H A, Faiz U H. The morphology of coating/substrate interface in hot-dip aluminized steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 472, 157-165.
- [14] 李超, 王滕, 孙镭强, 等. 热浸镀铝硅钢板表面点状缺陷分析及改进[J]. 金属热处理, 2021, 46(3): 213-217.
- [15] 陈杰, 姚书典. 热浸镀铝镀层质量影响因素的研究现状[J]. 材料导报, 2017, 31(29): 47-61.
- [16] 刘杰, 刘昕, 李俊, 等. 硅含量对铝硅热浸镀层耐高温氧化性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(9): 917-924.
- [17] 范彬, 文明才, 廖建勇. 扩散退火温度对热浸镀铝钢高温磨损性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45(4): 212-216.
- [18] 窦志刚, 王磊, 赵玉凯. 热浸镀铝硅合金镀层的锈蚀过程[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(9): 764-770.
- [19] Vagge S T, Raja V S, Ganesh N R, et al. Effect of deformation on the electrochemical behavior of hot-dip galvanized steel sheets[J]. Applied Surface Science, 2007 (253): 8415-8421.
- [20] 刘宏伟, 梁峰, 张鉴清, 等. 交流阻抗特征频率法评价添加铝粉对有机涂层防护性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 4(3): 144-148.